

Mouillabilité et dynamique de la ligne triple contrôlée par nano-déposition: effets sur l'évaporation d'une goutte sessile.

Benjamin SOBAC^{1*}, David BRUTIN¹, Jérôme GAVILLET²

¹Laboratoire IUSTI – Aix-Marseille Université (U1-U2)

5, rue Enrico Fermi, Technopôle de Château-Gombert – 13453 Marseille Cedex 13

²LITEN/LTS CEA Grenoble – 17, rue des Martyrs – 38054 Grenoble Cedex 9

* (auteur correspondant : benjamin.sobac@polytech.univ-mrs.fr)

Résumé - Nous investiguons dans cette étude l'influence des propriétés de surface du substrat sur l'évaporation d'une goutte (physico-chimie de surface et état de surface). Pour cela, différentes nano et micro dépositions (SiO_x, SiOC, CF et PTFE) ont été réalisées à la surface de nos substrats. L'expérience consiste en l'observation simultanée de la dynamique de la ligne triple, de la cinétique d'évaporation et des transferts de chaleur et de masse. Des mesures de températures, de flux thermiques ainsi que des visualisations dans le visible et l'infrarouge sont réalisées. La dynamique et la cinétique de la puissance évaporée ainsi que le comportement de la ligne triple apparaissent clairement influencés par ce paramètre. L'importance de la ligne triple sur l'évaporation est alors mise en évidence.

Nomenclature

D	diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$	T_a	température ambiante, °C
h	hauteur de goutte, m	V	volume de goutte, m^3
m	masse de goutte, kg	<i>Symboles grecs</i>	
L_v	chaleur latente de vaporisation, $J.kg^{-1}$	θ	angle de contact, –
P	puissance ou flux thermique, W	$\Delta\theta$	hystérésis de l'angle, –
Q	densité de flux, $W.m^{-2}$	ΔT_{cool}	refroidissement maximum, °C
R	rayon de mouillage de goutte, m	<i>Indices et exposants</i>	
t_f	temps total d'évaporation, s	l	liquide
t	temps, s	v	vapeur

1. Introduction

L'évaporation d'une goutte déposée sur un substrat a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années dues à l'augmentation des domaines d'application découlant de ce phénomène. On peut citer, par exemple, les domaines du refroidissement, des technologies de déposition ou encore du séquençage ADN... Cependant, ce processus reste encore aujourd'hui que partiellement compris dû à la complexité des couplages mis en jeu (dynamiques des fluides, physico-chimie du substrat, transfert de chaleur et de masse).

De nombreuses études ont été réalisées afin comprendre l'influence des propriétés surfaciques du substrat sur la mouillabilité d'une goutte [1]. L'énergie de surface et la rugosité apparaissent comme les deux grands paramètres influençant cette mouillabilité. Récemment, différentes structurations de surface ont été étudiées afin d'augmenter la propriété hydrophobe d'une surface.

L'influence des propriétés du substrat sur l'évaporation d'une goutte sessile n'a été prise en compte qu'assez récemment. D'un point de vue thermique, la conductivité du substrat apparaît comme un paramètre déterminant dans le processus d'évaporation à la fois sur

l'écoulement interne [2] que sur la cinétique d'évaporation [3,4]. Il apparaît qu'une augmentation de la conductivité thermique permet d'améliorer le taux d'évaporation et que le rapport des conductivités solide/liquide peut influencer sur la direction de l'écoulement interne. Dans certaines conditions, la diffusion de la chaleur dans le substrat peut devenir le paramètre limitant du taux d'évaporation [5]. Très peu d'études traitent de l'influence des propriétés physico-chimiques de la surface du substrat sur l'évaporation et ses transferts. Seuls [6,7] ont étudié l'évaporation d'une goutte d'eau sur différentes surfaces : respectivement PTFE (hydrophobe), Al (hydrophile) pour les premiers et Glass (hydrophile), OTS (hydrophobe), AKS (super-hydrophobe) pour les seconds. La dynamique de la ligne triple et le temps d'évaporation apparaissent modifiés avec le substrat. Cependant dans ces deux cas, le substrat entier est changé modifiant à la fois les propriétés physico-chimiques (énergie de surface), thermo-physiques (diffusivité et effusivité) et l'état de surface (rugosité).

Nous proposons donc d'étudier l'influence des propriétés surfaciques du substrat (énergie de surface et rugosité) sur l'évaporation de goutte en recouvrant nos substrats de dépôts d'épaisseurs nano et micro-métriques afin de modifier ces propriétés surfaciques tout en gardant les mêmes propriétés thermiques.

2. Dispositif expérimental et méthode

Le principe de l'expérience consiste à déposer une goutte de volume fixé sur un substrat horizontal et à étudier son évaporation spontanée. L'originalité du dispositif réside dans son approche globale permettant de suivre simultanément l'évolution géométrique de la goutte, la dynamique de la ligne triple, la cinétique d'évaporation ainsi que les transferts de chaleur et de masse.

L'ensemble des expériences a été réalisé dans un environnement contrôlé à température ambiante. L'évaporation a lieu au sein d'une cellule expérimentale afin de ne pas être perturbé par des écoulements externes. Les conditions atmosphériques (température, pression et humidité) sont enregistrées en permanence. Un schéma du dispositif expérimental peut-être visualisé en *Figure 1*.

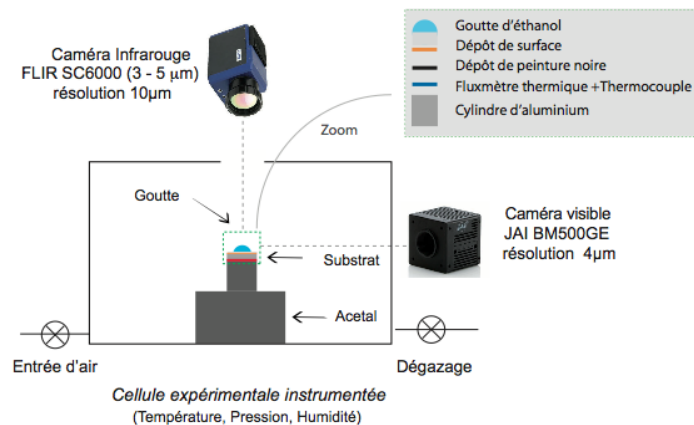


Figure 1 : Dispositif expérimental

Le substrat est composé d'un assemblage complexe de différentes couches. Il est principalement constitué d'un cylindre d'aluminium de 10 mm de diamètre et 8 mm de hauteur sur lequel est collé un fluxmètre thermique permettant l'obtention de la densité de flux absorbé par la goutte dans le substrat pendant son évaporation. Ce fluxmètre (CAPTEC, diamètre : 10 mm, hauteur : 0,8 mm, sensibilité : $0.725 \mu V \cdot W^{-1} \cdot m^2$) est aussi instrumenté en son centre d'un

thermocouple de type T fournissant des informations sur la dynamique de refroidissement. Le fluxmètre est recouvert d'une peinture noire mate afin d'avoir une émissivité proche de 1 ($\epsilon=0,95$). Différents dépôts ont été réalisés sur cette surface afin de regarder l'influence de propriétés physico-chimique sur l'évaporation d'une goutte tout en conservant les mêmes propriétés thermiques : fluorocarbone (CF), polydimethylsiloxane (SiOx), polydimethylsiloxane (SiOC) et polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Le liquide utilisé dans cette expérience est de l'éthanol pur. Ce fluide a été choisi pour ces propriétés de volatilité et de semi-transparence dans les longueurs d'ondes de la caméra infrarouge utilisée [8]. La goutte est observée par le dessus avec une caméra infrarouge FLIR SC6000 (640 par 512 pixels), de gamme spectrale 3-5 μm , montée d'un objectif microscopique permettant d'atteindre la résolution spatiale de 10 μm . Une visualisation visible est aussi réalisée en vue latérale avec une caméra JAI BM500GE (2456 par 2058 pixels) couplée à une lentille microscopique VZM100i permettant une résolution spatiale de 4 μm . Après un traitement d'image, une analyse des films est réalisée avec un logiciel commercial Kruss - DSA3 afin d'extraire les évolutions des paramètres géométriques de la goutte tels que le rayon de mouillage $R(t)$, la hauteur $h(t)$, l'angle de contact $\theta(t)$ ou encore le volume $V(t)$.

3. Caractérisation des substrats nano-déposés

Dans cette étude, quatre dépôts de surface sont étudiés et comparés. Trois dépôts d'épaisseurs nanométriques ont été réalisés par Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: CF, SiOC, SiOx et un dépôt de PTFE a été réalisé par collage d'un film industriel d'épaisseur micrométrique. Une estimation des résistances thermiques de contact des dépôts montre l'influence négligeable de ces dépôts sur les aspects thermiques. Les substrats possèdent donc les mêmes propriétés thermiques, seules les propriétés physico-chimiques de surfaces et la rugosité sont modifiées. En effet, toutes les surfaces ont été caractérisées tant d'un point de vue de l'état de surface que d'un point de vue de la mouillabilité. Les rugosités ont été déterminées à l'aide d'un microscope à force atomique Veeco Explorer tandis que des mesures d'angle de contact et d'hystérésis de l'angle ont été réalisées avec l'instrument DSA 30 pour de l'eau (HPLC) et de l'éthanol pur. Toutes les données ont été rassemblées dans le *Tableau 1*. Il apparaît que seule l'énergie de surface a été modifiée entre les trois dépôts réalisés par PECVD. Les énergies de surface mises en jeu sont comparables entre le CF et le PTFE, la rugosité est utilisée comme paramètre. Avec de l'eau, les surfaces en PTFE, CF et SiOC sont considérées comme des surfaces hydrophobes ($\theta > 90^\circ$) tandis que SiOx est hydrophile ($\theta < 90^\circ$). Un comportement différent est observé avec l'éthanol dû à sa faible tension de surface. La *Figure 2* montre que l'éthanol possède un comportement mouillant sur le PTFE, CF et SiOC avec des angles statiques respectifs de $35,9^\circ$, $26,1^\circ$ et $17,1^\circ$ et complètement mouillant sur le SiOx.

	PTFE	CF	SiOC	SiOx
Épaisseur du dépôt	10 μm	13,9 nm	13,4 nm	3,4 nm
Rugosité de surface (RMSR)	284 nm	1,75 μm	1,75 μm	1,75 μm
θ_s avec eau	96,4°	108,3°	100,5°	22,3°
$\Delta\theta$ avec eau	21,4°	31,6°	12,0°	-
θ_s avec éthanol	35,9°	26,1°	17,1°	-
$\Delta\theta$ avec éthanol	17,3°	16,4°	18,6°	-

Tableau 1 : Récapitulatif des propriétés de surfaces des dépôts étudiés

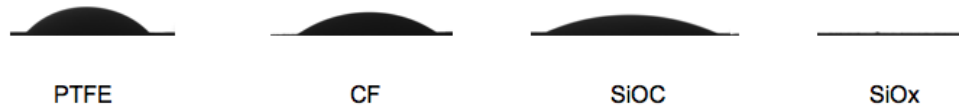


Figure 2 : Influence des différents dépôts étudiés sur la mouillabilité avec de l'éthanol

4. Résultats

L'évaporation spontanée de gouttes d'éthanol pur dans une atmosphère à condition ambiante a été étudiée avec différents dépôts de surface. Une bonne répétitivité des expériences a été observée. Dans la suite, nous allons discuter de l'influence de ces dépôts sur le processus d'évaporation. Le cas du SiOx ne sera pas traité étant donné son caractère super-hydrophile pour l'éthanol provoquant la formation d'un film et non plus d'une goutte.

4.1. Comportement de la ligne triple

Différentes dynamiques de la ligne triple ont été observées suivant les substrats comme le montre la *Figure 3c*:

- L'évaporation d'une goutte sur le dépôt en CF s'effectue avec la ligne de contact accrochée durant toute l'évaporation. Les évolutions de l'angle de contact $\theta(t)$ et la masse $m(t)$ suivent des lois de décroissance linéaire. Les dynamiques des paramètres géométriques sont parfaitement décrites par un modèle d'évaporation de goutte sphérique [9] où

$$\theta(t) = \theta_i \left(1 - \frac{t}{t_f}\right) \quad h(t) = R \tan\left(\frac{\theta(t)}{2}\right) \quad \text{et} \quad V(t) = \frac{\pi}{6} h(t) (3R^2 + h^2(t)).$$

- L'évaporation sur le PTFE s'effectue principalement avec rétraction de la ligne triple. Cette dynamique de récession est caractérisée par $R(t) = \alpha_1 (t_f - t)^\beta$ avec $\beta \approx 0.5$ ce qui est en accord avec de précédentes études sur l'évaporation de goutte mouillante en récession [10]. Les évolutions de la hauteur $h(t)$ et de l'angle de contact $\theta(t)$ apparaissent complexes tandis que la masse décroît de façon non-linéaire suivant une loi de puissance $m(t) = \alpha_2 (t_f - t)^{3\beta}$.

- Sur le dernier substrat SiOC, la ligne triple possède un comportement à mi-chemin entre les deux précédents puisqu'elle reste accrochée durant la première moitié de l'évaporation et se rétracte durant la deuxième moitié.

Il est à noter que lorsque l'angle de contact est inférieur à 7° , il n'est plus possible avec le traitement d'image d'extraire les évolutions géométriques.

4.2. Influence sur la dynamique d'évaporation

La *Figure 3a* compare l'évolution de la puissance absorbée P par la goutte pendant son évaporation pour les trois dépôts. La puissance est calculée à partir du fluxmètre en considérant que la densité de flux traversant le capteur est uniquement relié à l'énergie pompée par la goutte pour son évaporation; la convection naturelle étant négligeable ici dans le cas d'une évaporation naturelle. Ainsi, les temps d'évaporation sont obtenus lorsque la puissance réatteint une valeur nulle. Ces temps correspondent bien à l'observation à la caméra infrarouge de la disparition totale du liquide. Cependant, il est à noter pour le CF que la puissance est constante lorsque l'on observe une goutte accrochée et qu'elle décroît lors que la goutte se transforme en film mince et se fracture. Cette dernière phase n'est pas observable par des méthodes traditionnelles utilisant le

visible. Les temps d'évaporation macroscopiques (méthode visible) et thermiques sont donc différents pour le cas accroché.

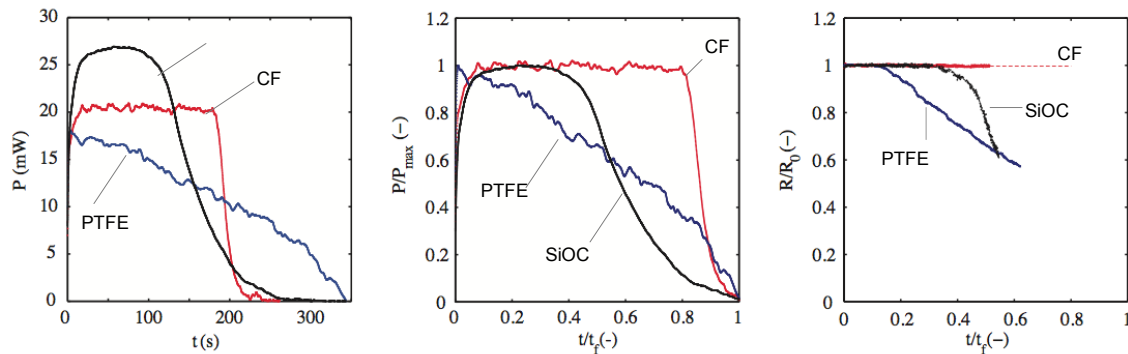


Figure 3 : Evaporation d'une goutte d'éthanol de volume $V=4,21 \mu\text{l}$ sur 3 substrats différents sous les conditions expérimentales suivantes : $T_a=25.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=1013 \text{ hPa}$. a) Evolution du flux thermique. b) Flux thermique adimensionné en fonction du temps adimensionné. c) Rayon adimensionné en fonction du temps adimensionné. [Incertitudes de mesures : $\Delta P=6\%$, $\Delta R=5\%$, $\Delta t_f=2\%$]

Les dynamiques et cinétiques d'évaporation sont très différentes pour une goutte de même volume $V=4,21 \mu\text{l} \pm 1\%$. En effet, d'un point de vue dynamique, on peut observer des régimes de plateaux (CF et première partie de l'évaporation sur SiOC) ou de décroissances (PTFE et seconde partie de l'évaporation sur SiOC). Considérant les Figure 3b et 3c, représentant respectivement l'évolution de la puissance adimensionnée en fonction du temps adimensionné et l'évolution du rayon de mouillage adimensionné en fonction du temps adimensionné, il apparaît que la dynamique du flux est directement reliée à la dynamique de la ligne triple. En effet, on observe de façon qualitative que le flux est temporellement constant lorsque la ligne est accrochée alors que celui-ci décroît lorsque la goutte est en récession et donc que son diamètre de mouillage diminue. De plus, le cas intermédiaire du SiOC montre que le changement brutal de dynamique du flux thermique correspond au décrochage de la ligne triple dont la dynamique continue en récession. Enfin, comparant les données du Tableau 2 avec la Figure 3a, on peut observer que plus une goutte mouille le substrat (augmentation de la surface d'échange), plus le flux thermique absorbé est important. Cependant, l'expérience révèle clairement ici que la dynamique de la ligne triple est le paramètre primordial par rapport aux transferts de chaleur et de masse. En effet, l'évaporation sur CF en mode accrochée possède la cinétique la plus rapide ainsi que le refroidissement du substrat le plus important alors que ce substrat n'est pas initialement le plus mouillant.

	PTFE	CF	SiOC
t_f (s)	342	225	260
R_i (mm)	1,9	2,2	2,7
ΔT_{cool} ($^\circ\text{C}$)	0,345	0,662	0,609

Tableau 2 : Compléments d'informations sur l'évaporation d'une goutte d'éthanol de volume $V=4,21 \mu\text{l}$ sur 3 substrats différents (tableau associé à Fig.3).

4.3. Bilan thermique sur une goutte en évaporation

La puissance thermique absorbée par la goutte dans le substrat peut être obtenue grâce au fluxmètre thermique puisque $P_{th} = QS$. La puissance évaporée peut être déduite de l'évolution du volume de la goutte puisque $P_{evap} = L_v(dm/dt) = \rho L_v(dV/dt)$. Dans le cas d'une goutte

d'éthanol de volume $V = 3,5 \mu\text{L}$ s'évaporant sur du CF, nous obtenons respectivement $P_{th} = 20,41 \text{ mW}$ et $P_{evap} = 19,24 \text{ mW}$. Un écart de 6% est calculé ce qui du même ordre de grandeur que les incertitudes de mesures sur la puissance et le débit massique d'évaporation. Ce bilan révèle donc que, lors de l'évaporation spontanée d'une goutte sessile dans un environnement ambiant, la totalité de la puissance évaporée a été puisée dans le substrat. Le fort ratio des diffusivités thermiques $D_{alu} / D_{air} = 4,25$ permet de comprendre aisément ce mécanisme.

5. Conclusion

L'influence des propriétés surfaciques du substrat sur l'évaporation d'une goutte a été investigué dans cette étude (énergie de surface et rugosité). Pour cela, différentes nano et micro dépositions de surfaces (SiO_x, SiOC, CF et PTFE) ont été réalisées à la surface de nos substrats. L'expérience a révélé des dynamiques de lignes triple différentes suivant les dépôts: accrochée, récession ou succession des deux modes précédents. La conséquence sur les dynamiques et cinétiques d'évaporation est directement observable démontrant l'importance de la dynamique de la ligne triple sur le processus d'évaporation d'une goutte et ses transferts associés. Un contrôle des propriétés de surfaces permet un contrôle de la dynamique de ligne triple et donc de l'évaporation d'une goutte. Enfin, un bilan thermique a aussi permis de montrer l'importance capitale du substrat dans ce processus d'un point de vue énergétique ; la totalité de l'énergie évaporée ayant été puisée dans le substrat.

Références

- [1] D. Quéré, Wetting and Roughness, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 38 (2008), 71-99
- [2] W.D. Ristenpart, P.G. Kim, C. Domingues, P. Wan, H.A. Stone, Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007), 234502
- [3] S. David, K. Sefiane & L. Tadrist, Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops, *Colloids Surf. A*, 298 (2007), 108–114
- [4] G.J Dunn, S.K Wilson, B.R. Duffy, S. David, K. Sefiane, The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation, *J. Fluid Mech.*, 603 (2009), 329-351
- [5] G.J Dunn, S.K Wilson, B.R. Duffy, K. Sefiane, Evaporation of a thin droplet on a thin substrate with a high thermal resistance, *Phys. Fluid*, 21 (2009), 052101
- [6] L. Grandas, C. Reynard, R. Santini, L. Tadrist, Experimental study of the evaporation of a sessile drop on a heat wall. Wetting influence, *Int. J. Therm. Sci.*, 44 (2005), 137–146
- [7] D.H. Shin, S.H. Lee, J. Jung, J.Y. Yoo, Evaporating characteristics of sessile droplet on hydrophobic and hydrophilic surfaces, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009), 1350–1353
- [8] D. Brutin, B. Sobac, F. Rigollet, C. Le Niliot, Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 35 (2011), 521–530
- [9] H. Hu, R. G. Larson, Evaporation of a sessile droplet on a substrate, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 1334–1344
- [10] G. Guéna, C. Poulard, A.M. Cazabat, The leading edge of evaporating droplets, *J. Colloid and Interface Sci.*, 312 (2007), 164–171

Remerciements

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Agence Nationale de la Recherche portant la référence ANR-09-BLAN-0093-03.